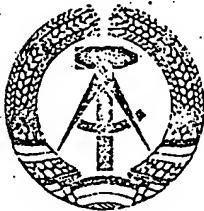


(19) DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Aenderungsgesetzes  
zum Patentgesetz

# PATENTSCHRIFT

2005 312

ISSN 0433-6461

(11)

3(51) C 25 B 13/08

Int.Cl.<sup>3</sup>

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 25 B/ 2321 227

(22) 27.07.81

(44) 11.05.83

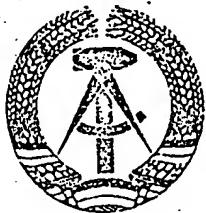
(71) AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN DER DDR, BERLIN, DD  
(72) KLATT, BRUNO, DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.; LUNKWITZ, KLAUS, DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.;  
KOELLING, HARTMUTH, DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.; HANDE, DIETMAR, DIPL.-CHEM.; DD;  
HORX, MANFRED, DIPL.-CHEM.; FERSE, ARMIN, DR. SC. NAT. DIPL.-CHEM.;  
PROFT, RUDOLF, DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.; DD;  
(73) siehe (72)  
(74) DIPL.-ING. BENNEMANN ADW D. DDR INST. F. TECHN. D. FASERN DRESDEN 8010 DRESDEN  
HOHE STR. 6

(54) MIKROPORÖSE MEMBRAN ALS DIAPHRAGMA FUER ELEKTROLYSEZELLEN

(57) Die Erfindung betrifft eine mikroporöse Membran, die als Diaphragma für Elektrolysezellen geeignet ist, insbesondere für Chloralkali-Elektrolysen. Um den bisher üblichen Asbestbestandteil zu ersetzen, besteht die Membran aus einem vorzugsweise auf strahlchemischem, plasmachemischem oder tribochemischem Wege modifizierten Polytetrafluoräthylen und gegebenenfalls weiteren, die Porosität, mechanische Stabilität, Flexibilität oder Benetzungsbereit beeinflussenden Materialien. Diese Membranen leisten bei ihrem Einsatz in Chloralkali-Elektrolysezellen einen wesentlichen Beitrag bei der Verringerung der Laufzeitdiskrepanz zwischen dimensionsstabilen Anoden und den herkömmlichen Diaphragmen auf Asbestbasis. Auf Grund ihrer sehr guten mechanischen Beständigkeit und Flexibilität sind sie im bevorzugten Maße zum Einsatz in Elektrolysezellen herkömmlicher Bauart und zur Umrüstung bestehender Chloralkali-Elektrolyseanlagen geeignet.

BEST AVAILABLE COPY

(19) DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes  
zum Patentgesetz

# PATENTSCHRIFT

2005.312

ISSN 0433-6461

(11)

Int.Cl.<sup>3</sup>

3(51) C 25 B 13/08

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C.25 B/ 2321 227

(22) 27.07.81

(44) 11.05.83

(71) AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN DER DDR, BERLIN, DD  
(72) KLATT, BRUNO, DR.RER.NAT.DIPL.-CHEM.; LUNKWITZ, KLAUS, DR.RER.NAT.DIPL.-CHEM.;  
KOELLING, HARTMUTH, DR.RER.NAT.DIPL.-CHEM.; HÄNDE, DIETMAR, DIPL.-CHEM.; DD;  
HORX, MANFRED, DIPL.-CHEM.; FERSE, ARMIN, DR.SC.NAT.DIPL.-CHEM.;  
PROFT, RUDOLF, DR.RER.NAT.DIPL.-CHEM.; DD;  
(73) siehe (72)  
(74) DIPL.-ING. BENNEMANN ADW D. DDR INST. F. TECHN. D. FASERN DRESDEN 8010 DRESDEN  
HOHE STR. 6

(54) MIKROPORÖSE MEMBRAN ALS DIAPHRAGMA FUER ELEKTROLYSEZELLEN

(57) Die Erfindung betrifft eine mikroporöse Membran, die als Diaphragma für Elektrolysezellen geeignet ist, insbesondere für Chloralkali-Elektrolysen. Um den bisher üblichen Asbestbestandteil zu ersetzen, besteht die Membran aus einem vorzugsweise auf strahlenchemischem, plasmachemischem oder tribochemischem Wege modifizierten Polytetrafluoräthylen und gegebenenfalls weiteren, die Porosität, mechanische Stabilität, Flexibilität oder Benetzbarkeit beeinflussenden Materialien. Diese Membranen leisten bei ihrem Einsatz in Chloralkali-Elektrolysezellen einen wesentlichen Beitrag bei der Verringerung der Laufzeitdiskrepanz zwischen dimensionsstabilen Anoden und den herkömmlichen Diaphragmen auf Asbestbasis. Auf Grund ihrer sehr guten mechanischen Beständigkeit und Flexibilität sind sie im bevorzugten Maße zum Einsatz in Elektrolysezellen herkömmlicher Bauart und zur Umrüstung bestehender Chloralkali-Elektrolyseanlagen geeignet.

Zur PS Nr. .... 200531 .....

ist eine Zweitsschrift erschienen.

(Patent aufrechterhalten nach § 12 Abs. 3 ErstrG)

232122 7 -1-

## Mikroporöse Membran als Diaphragma für Elektrolysezellen

### Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft eine mikroporöse Membran, die als Diaphragma für Elektrolysezellen, vorzugsweise für Chloralkali-Elektrolysen, einsetzbar ist.

### Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Diaphragmen für die Chloralkali-Elektrolyse werden aus Asbest bzw. Mischungen aus Asbest und geeigneten, meist fluorhaltigen, organischen Polymeren hergestellt (DD-WP 133 257). Die nach diesen Verfahren hergestellten Diaphragmen haben verschiedene Nachteile. So sind Porengrößenverteilung, Porosität und Porenanzahl nicht gezielt zu variieren und auch nicht konstant über die Diaphragmafläche. Ein weiterer Nachteil ist die zwangsläufige Anwendung von Asbest, der auf Grund seiner gesundheitsschädigenden Wirkungen zu einer Gefährdung der Arbeitskräfte während der Diaphragmaherstellung führt. Außerdem erfordern unterschiedliche Asbestsorten und -qualitäten eine jeweilige Änderung der Diaphragmazusammensetzung bzw. der Herstellungstechnologie. In diesen Diaphragmen wirkt die organische Komponente als Binder des aktiven Diaphragmamaterials, des Asbestes. Sie baut ein Grüst auf, das den Quellungsdruck des Asbestes in wässrigen Medien aufnimmt und so dem Diaphragma eine angenäherte Formbeständigkeit verleiht.

Es ist daher versucht worden, anstelle von Asbest polymere Fasern, die unter den Bedingungen der Chloralkali-Elektrolyse resistent sind, einzusetzen (US-PS 4 125 451, US-PS 4 036 729, DE-OS 2 615 145). Diesen Fasern fehlt jedoch die für Asbest in wässrigen Medien charakteristische Quellfähigkeit. Dadurch genügen die so hergestellten Diaphragmen den Anforderungen hinsichtlich der Durchströmbarkeit und der Diffusionshemmung nicht.

Nach einem anderen Vorschlag (DE-OS 2 037 304) werden Diaphragmen durch Elektronenstrahlperforation von Polymerfolien hergestellt. Dieses Verfahren ist jedoch sehr kostenaufwendig und liefert bei seiner Anwendung auf Folien aus fluorierten Polymeren sehr hydrophobe Diaphragmen, die nur mit erheblichen Nachteilen (hohe Spannungen) im Elektrolyseur eingesetzt werden können.

Weiter sind Diaphragmen bekannt, die durch einen Sinterprozeß aus pulverförmigen fluorierten Polymeren erhalten werden. Zur Verbesserung der hydrophilen Eigenschaften solcher Diaphragmen werden den Polymeren anorganische hydrophile Stoffe (Siliziumdioxid, Asbeststaub, Glimmer, Titanate, Talkum, Titandioxid, Bornitride, Kohlenstoff, Kieselgur, Ton, Flugasche) zugesetzt (FR-PS 2 369 355, DE-OS 2 605 975, JP-OS 7 249 424, JP-OS 7 526 770). Weitere Möglichkeiten zur Erlangung einer ausreichenden Benetzbarkeit sind die Verwendung von Netzmitteln (JP-OS 7 565 476), der Einbau anderer Polymerer (Polyvinylalkohol, Polyacrylnitril) in die Poren fluorierter Polymermembranen (DE-OS 2 735 887) sowie die nachträgliche Nitrierung bzw. Sulfonierung (JP-OS 7 532 198).

Nachteile dieser Erfindungen sind der technologisch aufwendige Sinterprozeß, der nur sehr schwierig zu einer einheitlichen Porenverteilung und -struktur führt, die oft sehr schnelle Entmischung der vor dem Sinterprozeß herzustellenden Stoffgemische und eine relativ geringe mechanische Stabilität.

Eine weitere Reihe von Erfindungen versucht, die o. g. Nachteile durch eine Zumischung sogenannter porenbildender Substanzen (z. B. Natriumchlorid, Calciumcarbonat, Dextrin, Stärke) zu überwinden (vgl. US-PS 4 170 540, DE-OS 2 944 251, ZA-PS 7 300 564, DE-OS 2 433 941, DE-OS 2 848 492, JP-OS 7 434 303). Dabei wird der Porenbildner nach Herstellung des Diaphragmas durch geeignete Medien bzw. während des Zellenbetriebes wieder aus der Matrix entfernt. So wird ein poröses Flächengebilde erhalten, dem hydrophile Eigenschaften durch Mischung der Ausgangsmaterialien mit den o. g. anorganischen hydrophilen Substanzen bzw. durch Einarbeitung perfluorierter Tenside verliehen werden können.

Nach dieser Methode werden brauchbare Diaphragmen erhalten. Die Nachteile liegen bei Nichtverwendung perfluorierter Tenside in der noch immer unzureichenden Benetzbarkeit und bei Verwendung von Fluortensiden im hohen Preis dieser Tenside, die während der Einfahrzeit des Diaphragmas zum großen Teil wieder ausgewaschen werden. Weitere wesentliche Nachteile sind die gewöhnlich nicht ausreichende mechanische Beständigkeit und die geringe Flexibilität dieser mikroporösen Membranen.

#### Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist eine mikroporöse Membran, die auf technisch einfache Weise zugänglich ist und gegenüber den bekannten Lösungen verbesserte Eigenschaften hinsichtlich mechanischer Stabilität, Flexibilität und Benetzbarkeit bei Beibehaltung der für ein Elektrolysediaphragma erforderlichen chemischen und thermischen Resistenz besitzt und in Elektrolysezellen herkömmlicher Bauart einsetzbar ist.

Darlegung des Wesens der ErfindungTechnische Aufgabe

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine als Diaphragma für Elektrolysezellen verwendbare mikroporöse Membran unter Ausschluß von Asbest zu schaffen.

Merkmale der Erfindung

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß die mikroporöse Membran aus einem auf strahlenchemischem, plasmachemischem oder tribchemischem Wege erzeugten modifizierten Polytetrafluorethylen-(PTFE)-Pulver sowie gegebenenfalls einem porenbildenden Zusatzstoff und/oder einem gegen die Elektrolyseflüssigkeit resistenten hydrophilen Zusatzstoff und/oder einer Matrix aus einem ebenfalls gegen die Elektrolyseflüssigkeit resistenten flexiblen Material hergestellt ist.

Vorteilhaft ist es, ein PTFE-Pulver mit einem gewissen Gehalt an funktionellen Gruppen, gegebenenfalls ein Gemisch mit der porenbildenden Substanz und/oder dem hydrophilen Zusatzstoff und gegebenenfalls zusammen mit der Matrix aus einem flexiblen Material, zu einem Flächengebilde zu formen, durch Sinterung oder Anwendung von Druck oder Druck plus Wärme zu stabilisieren und gegebenenfalls die porenbildende Substanz auf geeignete Weise wieder zu entfernen.

Durch Behandlung von PTFE-Suspensions- oder Emulsionspolymerisat, PTFE-Sekundärmaterial, wie Polymerisations-Fehlchargen oder Rückständen der mechanischen Bearbeitung von PTFE-Halbzeugen, oder auch monomerem Tetrafluorethylen, vorzugsweise bei Anwesenheit von Luft, Sauerstoff oder bestimmten Zusatzstoffen, wie Sulfiten, Carbonaten, Nitriten, Nitraten, Halogeniden, Ammoniumsalzen, Aminen oder Alkanolen, mit energiereichen Strahlen, vorzugsweise Elektronen- oder Gamma-Strahlen, und gegebenenfalls anschließender Vermahlung hergestelltes PTFE-Pulver ist gut geeignet.

Im Falle der Verwendung von Rückständen der mechanischen Bearbeitung von PTFE-Halbzeugen, wie Dreh- und Frässpänen, wird durch die Bestrahlung ein versprödetes PTFE erhalten, das sich gut zu einem feinen Pulver geeigneter Korngröße, und zwar unter 500  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 30 bis 250  $\mu\text{m}$  Partikeldurchmesser, zerkleinern lässt.

Im Falle aller genannten PTFE-Ausgangsmaterialien findet durch die Behandlung mit energiereichen Strahlen ein Abbau der Polymerketten statt, durch den neben dem Absinken der Schmelztemperatur vor allem ein starker Rückgang der Schmelzviskosität erreicht wird. Wegen dieser Erscheinung, deren Ausmaß von der Höhe der Bestrahlungsdosis abhängt, sind über einen Sinterprozeß oder durch Anwendung von Druck bzw. Druck plus Wärme Membranen mit der erforderlichen mechanischen Stabilität und Flexibilität zugänglich.

Wird die Bestrahlung in Gegenwart von Luft oder bestimmten Zusatzstoffen durchgeführt, so wird dem PTFE ein gewisser, mit der Bestrahlungsdosis zunehmender Gehalt an hydrophilen Gruppen, wie  $-\text{COOH}$  und  $-\text{SO}_3\text{H}$ , vermittelt. Diese hydrophilen Gruppen, die sich hauptsächlich auf der PTFE-Oberfläche befinden, mindern die ausgeprägte Hydrophobie des PTFE und verleihen der PTFE-Membran ausreichende Benetzbarekeit durch den wässrigen Elektrolyten.

Wird die Membran ohne porenbildenden Zusatzstoff, entweder aus strahlenchemisch modifiziertem PTFE-Pulver allein oder im Gemisch mit einem hydrophilen Zusatzstoff und/oder einer flexiblen Matrix, hergestellt, so eignet sich vorzugsweise das durch Bestrahlung von Rückständen der mechanischen Bearbeitung von PTFE-Halbzeugen und anschließender Vermahlung zugängliche Pulver. Porosität und mittlerer Porendurchmesser nehmen dann mit der Sinter- bzw. Preßtemperatur, mit dem Preßdruck und der Bestrahlungsdosis ab, während die mechanische Stabilität zunimmt.

Die Porosität der Membran kann auf an sich bekannte Weise auch dadurch erzielt werden, daß eine pulverförmige, porenbildende Substanz mit einem Partikeldurchmesser von 1 bis 100  $\mu\text{m}$  im Mischungsverhältnis von 10 : 1 bis 1 : 5 mit dem PTFE-Pulver und gegebenenfalls den genannten weiteren Materialien zu einer Folie verarbeitet und nach bzw. während der Stabilisierung dieser auf geeignete Weise wieder entfernt wird. Bei der porenbildenden Substanz kann es sich um eine wasserlösliche Substanz, wie NaCl, um einen HCl-löslichen Zusatz, wie  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Mg(OH)}_2$  oder  $\text{MgCO}_3$ , um eine Substanz, die thermisch vollständig zu Gasen zersetzt wird, wie  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  und  $\text{NaHSO}_3$ , oder auch um eine bestimmte organische Substanz, wie Stärke, Zellulose oder Saccharose, handeln.

Obwohl, wie beschrieben, durch den strahlenchemischen Einbau funktioneller Gruppen die Benetzbarekeit des PTFE verbessert wird, ist es möglich, zur weiteren Modifizierung der Benetzbarekeit auf an sich bekannte Weise hydrophile, gegen den Elektrolyten resistente Substanzen, wie  $\text{TiO}_2$ , Kaliumtitanat,  $\text{ZrO}_2$  und  $\text{SiO}_2$ , vorzugsweise als feine Pulver, in die Membran einzuarbeiten. Es ist aber zu berücksichtigen, daß durch einen solchen Zusatzstoff ein Rückgang der mechanischen Stabilität bewirkt wird.

Eine mögliche Form der Verarbeitung ist, die trockene Mischung aus dem modifizierten PTFE-Pulver und der porenbildenden und gegebenenfalls der hydrophilen Substanz mit einem Tensid zu homogenisieren, den Teig zu einem Film zu formen, gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur zu trocknen und anschließend durch Wärme- und/oder Druckbehandlung zu sintern, zu walzen oder zu pressen. Hierbei ist es vorteilhaft, ein Fluortensid, vorzugsweise ein nichtionogenes Fluortensid, z. B. des Typs  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{CF} = \text{CF}-\text{CF}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m\text{OCH}_3$ , hergestellt durch Umsetzung von nach Patent DD-PS 137 706 erzeugten Perfluoralkenen mit  $\alpha$ -Hydro- $\omega$ -methoxypoly-(oxyethylen), zu verwenden. Die strahlenchemische Modifizierung des eingesetzten PTFE-Pulvers gestattet aber im Gegensatz zu anderen PTFE-Pulvern auch die

Verwendung konventioneller Tenside, z. B. Dispergator BO, Präwozell W-OFC 100, Präwozell-WON 100 und Präwozell P-FK.

Erfolgt die Stabilisierung des hergestellten Films drucklos, nur durch einen Sinterprozeß, so muß die dafür angewandte Temperatur in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdosis des PTFE-Pulvers im Bereich von 250 bis 400 °C liegen. Es ist aber besonders vorteilhaft, und dies gestattet der durch die strahlenchemische Modifizierung des PTFE erzielte partielle Polymerkettenabbau, die Stabilisierung der Folie durch einen Preß- oder Walzvorgang, vorzugsweise durch Anwendung einer Kombination von Druck und Wärme, vorzunehmen.

Zur Erhöhung der mechanischen Stabilität und Verbesserung der Flexibilität der Membran ist es weiter möglich, ein gegen den Elektrolyten resistentes fibrilläres Material oder ein entsprechend resistentes poröses Flächengebilde als Matrix einzuarbeiten. Dafür eignen sich im Falle der Verwendung der Membran als Diaphragma für die Chloralkali-Elektrolyse insbesondere Fluorpolymerfasern, z. B. PTFE- und Polyvinylidenfluoridfasern, Kohlenstofffasern, ferner Vliese oder Gewebe aus diesen Faserstoffen sowie Metalldrahtgewebe oder ungesintertes und unverpreßtes Polytetrafluorethylen-Suspensions- oder -Emulsionspolymerisat, das bekanntlich von fasrig-filziger Beschaffenheit ist.

Im Falle der Verwendung eines elektrisch leitfähigen Materials, wie z. B. eines geeigneten Metalldrahtgewebes, empfiehlt es sich, dieses derart in die Membran einzuarbeiten, daß es gleichzeitig als Katode für die Elektrolyse benutzt werden kann.

Die erfindungsgemäß hergestellten mikroporösen Membranen haben eine elektrochemisch wirksame Porosität von 10 bis 80 % und eine Dicke von 0,2 bis 3,5 mm. Sie können mit großen Vorteilen als Diaphragmen in Elektrolysezellen, vorzugsweise als Durchlaufdiaphragmen in der Chloralkali-Elektrolyse, eingesetzt werden. So wird mit dem Einsatz dieser Membranen eine Verringerung des Elektrodenabstandes auf Werte von 0,75 mm bis 4 mm

möglich und damit eine erhebliche Erniedrigung des spezifischen Energieeinsatzes bzw. eine Steigerung der Raum-Zeit-Ausbeute bei gleichem spezifischen Energieeinsatz erreicht. Eine weitere Verbesserung der Prozeßführung der Chloralkali-Elektrolyse bringen die erfindungsgemäßen Diaphragmen durch die Möglichkeit der Herstellung von Membranen mit definierter Geometrie, z. B. in bezug auf Porendurchmesser, Porosität und damit eindeutig festgelegten hydraulischen Eigenschaften und vorher bestimmbarer Diffusionswiderstand gegen NaOH. Die erfindungsgemäßen Diaphragmen leisten bei ihrem Einsatz in Chloralkali-Elektrolysezellen einen wesentlichen Beitrag bei der Verringerung der Laufzeitdiskrepanz zwischen dimensionsstabilen Anoden und den herkömmlichen Diaphragmen auf Asbestbasis. Sie sind weiter auf Grund ihrer sehr guten mechanischen Beständigkeit und Flexibilität in bevorzugtem Maße zum Einsatz in Elektrolysezellen herkömmlicher Bauart und zur Umrüstung bestehender Chlor-Alkali-Elektrolyse-Anlagen geeignet.

#### Ausführungsbeispiele:

Nachstehend wird die Erfindung an Hand mehrerer Ausführungsbeispiele näher erläutert.

#### Beispiel 1

15 g eines PTFE-Pulvers der Korngröße 100 bis 125  $\mu\text{m}$ , das aus Drehspänen und anderen bei der PTFE-Halbzeugbearbeitung anfallenden Abfallprodukten nach deren Bestrahlung in einer Gammaquelle mit einer Dosis von  $10^5$  Gy hergestellt wurde, und 25 g handelsüblichen, wasserlöslichen Stärkepulvers werden unter Einsatz von 10 g des handelsüblichen Tensids PRÄWOZELL-WON 100 (VEB Chemische Werke Buna) zu einer breiartigen Masse angeteigt. Ein der gewünschten Membrangröße entsprechender Anteil dieses Breies wird in einer Grundform mit Randprofil nach sorgfältigem Auftragen bei einer Temperatur von 290 °C in einer beheizbaren Presse bei 5 MPa einer 10minütigen Wärmedruckbehandlung unterzogen.

Nach dem Herstellungsprozeß wird dem Membranmaterial durch

mindestens 30minütiges Kochen in Wasser ein großer Teil der eingelagerten Stärke entzogen.

Im Ergebnis dieses Prozesses wird eine für die Chloralkali-Elektrolyse geeignete Membran erhalten.

### Beispiel 2

15 g eines PTFE-Pulvers der Korngröße 63 bis 80  $\mu\text{m}$ , das aus kompaktem Abfallmaterial der PTFE-Halbzeugverarbeitung nach dessen Bestrahlung in einer Gamma-Quelle mit einer Dosis von  $5 \cdot 10^5$  Gy hergestellt wurde, und 15 g handelsübliches Kochsalz mit einer Korngröße von 10 bis 100  $\mu\text{m}$  werden unter Verwendung von 10 g des handelsüblichen Tensids PRÄWOZELL-WON 100 (VEB Chemische Werke Buna) zu einer breiartigen Masse vermischt. Dieser Brei wird auf einer der gewünschten Membrangröße entsprechenden Grundplatte mit Randprofil gleichmäßig verteilt.

In einer beheizbaren Presse wird während des bei  $270^\circ\text{C}$  in etwa 10 min ablaufenden Herstellungsprozesses des Membranmaterials auf die Mischung ein Druck von 3 MPa ausgeübt.

Im Ergebnis dieses Prozesses wird eine für die Chloralkali-Elektrolyse sofort einsetzbare Membran erhalten.

### Beispiel 3

30 g eines PTFE-Pulvers mit einer Korngröße unter 53  $\mu\text{m}$ , hergestellt aus einer Mischung von vorzerkleinertem PTFE-Abfallmaterial der PTFE-Halbzeugverarbeitung und Ammoniumsulfit im Masseverhältnis 5 : 1 durch Bestrahlung mit beschleunigten Elektronen einer Dosis von  $4 \cdot 10^6$  Gy und anschließender Vermahlung, wird auf einer der gewünschten Membrangröße entsprechenden Grundplatte mit Randerhöhungen gleichmäßig aufgetragen und in einer Presse bei Raumtemperatur und einem Druck von 10 MPa 5 min einer Druckbehandlung unterzogen.

Die auf diese Weise hergestellte Membran mit einer Dicke von 500  $\mu\text{m}$  erwies sich für die Chloralkali-Elektrolyse als geeignet.

Beispiel 4

30 g eines PTFE-Pulvers mit einer Korngröße von 56 bis 63  $\mu\text{m}$ , das aus Drehspänen und anderen Abfällen der PTFE-Halbzeugverarbeitung nach Bestrahlung in einer Gamma-Quelle mit einer Dosis von  $10^5$  Gy hergestellt wurde, und 7 g  $\text{TiO}_2$  werden intensiv vermischt, auf einer der gewünschten Membrangröße entsprechenden Grundplatte mit Randerhöhungen gleichmäßig aufgetragen und bei einer Temperatur von  $330^\circ\text{C}$  in einer beheizbaren Presse bei einem Druck von 1 MPa über eine Zeitdauer von 10 min einer Wärmedruckbehandlung unterzogen. Die auf diese Weise hergestellte Membran mit einer Dicke von  $650 \mu\text{m}$  erwies sich für die Chloralkali-Elektrolyse als geeignet.

Beispiel 5

12 g eines PTFE-Pulvers mit einer Korngröße von 80 bis 160  $\mu\text{m}$ , das aus Drehspänen nach Bestrahlung in einer Gamma-Quelle mit einer Dosis von  $5 \cdot 10^5$  Gy hergestellt wurde, und 30 g Calciumcarbonat, das in seinen Eigenschaften dem als Füllmaterial bei der PVC-Verarbeitung eingesetzten  $\text{CaCO}_3$  entspricht, werden mit 10 g eines nichtionogenen Tensids vom Typ



zu einer Masse breiartiger Konsistenz vermischt. Ein der gewünschten Membrangröße entsprechender Anteil dieser Masse wird auf einer Grundplatte mit Randprofil gleichmäßig aufgetragen. In einer beheizbaren Presse wird mittels eines geeigneten Stempels während des bei  $290^\circ\text{C}$  in etwa 10 min ablaufenden Herstellungsprozesses des Membranmaterials auf die Mischung ein Druck von 5 MPa ausgeübt.

Nach dem Herstellungsprozeß des Membranmaterials wird diesem durch Kochen von mindestens 30 min in konzentrierter Salzsäure ein großer Teil des eingelagerten  $\text{CaCO}_3$  entzogen.

Im Ergebnis dieses Prozesses wird eine für die Chloralkali-Elektrolyse geeignete Membran mit guten Durchlaufeigenschaften erhalten.

Beispiel 6

15 g eines PTFE-Pulvers mit einer Korngröße 56 bis 63  $\mu\text{m}$ , das aus Drehspänen und anderen Abfällen der PTFE-Halbzeugverarbeitung nach Bestrahlung in einer Gamma-Quelle mit einer Dosis von  $5 \cdot 10^5$  Gy hergestellt wurde, und 50 g  $\text{CaCO}_3$ , wie es als Füllmaterial in der PVC-Verarbeitung eingesetzt wird, werden intensiv vermischt und in einer Grundform mit Randprofil, die ein Titandrahtgewebe der Maschenweite 0,4 mm bei einem Drahtdurchmesser von 0,1 mm enthält, verteilt. In einer beheizbaren Presse wird bei einer Temperatur von  $330^\circ\text{C}$  und einem Druck von 5 MPa das Material für 15 min einem Drucksinterprozeß unterworfen. Während eines anschließenden, einstündigen Kochprozesses wird dem Membranmaterial durch konz. Salzsäure der größte Teil des eingelagerten  $\text{CaCO}_3$  entzogen. Im Ergebnis dieses Prozesses wird eine für die Chloralkali-Elektrolyse geeignete Membran mit guten mechanischen Eigenschaften und einer ausreichenden Hydrophilie erhalten.

Beispiel 7

15 g eines PTFE-Pulvers mit einer Primärkorngröße unter 5  $\mu\text{m}$ , hergestellt aus PTFE-Suspensionspolymerisat durch Bestrahlung in einer Gamma-Quelle mit einer Dosis von  $5 \cdot 10^5$  Gy, 20 g PTFE-Suspensionspolymerisat, 15 g handelsübliches  $\text{CaCO}_3$ , das in dieser Form als Füllmaterial für die PVC-Verarbeitung geeignet ist, und 5 g des handelsüblichen Tensids PRÄWOZELL-WON 10 (VEB Chemische Werke Buna) werden zu einer Masse vermischt. Ein der gewünschten Membrangröße entsprechender Anteil dieser Masse wird in einer Form mit Randprofil in einer beheizbaren Presse bei einer Temperatur von  $310^\circ\text{C}$  und einem Druck von 5 MPa für 10 min einem Drucksinterprozeß unterzogen. Im Anschluß an den Herstellungsprozeß wird dem Membranmaterial durch einstündiges Kochen in konz. Salzsäure der größte Teil des  $\text{CaCO}_3$  entzogen. Als Ergebnis wird eine für die Chloralkali-Elektrolyse geeignete Membran erhalten, die mechanisch stabil ist und eine ausreichende Hydrophilie aufweist.

Beispiel 8

150 g eines PTFE-Pulvers mit einer Korngröße von 100 bis 160  $\mu\text{m}$ , das aus Drehspänen und anderen Abfällen der PTFE-Halbzeugverarbeitung nach einer Bestrahlung in einer Gamma-Quelle mit einer Dosis von  $5 \cdot 10^5$  Gy hergestellt wurde, und 450 g  $\text{CaCO}_3$ , wie es als Füllmaterial in der PVC-Verarbeitung eingesetzt wird, werden intensiv vermischt. Aus dieser Mischung wird beim Durchlaufen durch ein beheiztes Walzenpaar bei einem Druck von 5 MPa und einer Temperatur von 280 °C eine Bahn erzeugt.

Während des anschließenden, einstündigen Kochprozesses wird dem Membranmaterial durch konz. Salzsäure der größte Teil des eingelagerten  $\text{CaCO}_3$  entzogen.

Im Ergebnis dieses Prozesses wird eine für die Chloralkali-Elektrolyse geeignete Membran mit guten mechanischen Eigenschaften und einer ausreichenden Hydrophilie erhalten.

Erfindungsanspruch

1. Mikroporöse Membran, geeignet als Diaphragma für Elektrolysezellen, vorzugsweise für Chloralkali-Elektrolysen, dadurch gekennzeichnet, daß eine Membran besteht aus einem vorzugsweise auf strahlenchemischem, plasmachemischem oder tribochemischem Wege modifizierten Poly-tetrafluorethylen (PTFE) und gegebenenfalls weiteren, die Porosität, mechanische Stabilität, Flexibilität oder Benetzbarkeit beeinflussenden Materialien.
2. Membran nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus einem strahlenchemisch modifizierten PTFE-Pulver, gegebenenfalls im Gemisch mit einer porenbildenden Substanz und/oder einem hydrophilen Zusatzstoff und/oder einem Tensid und gegebenenfalls zusammen mit einer Matrix aus einem flexiblen Material, durch Formung zum Flächengebilde und Stabilisierung derselben durch Sinterung oder Anwendung von Druck oder Druck plus Wärme und gegebenenfalls Eliminierung der porenbildenden Substanz hergestellt ist.
3. Membran nach Punkt 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das modifizierte PTFE-Pulver durch Behandlung von PTFE-Suspensions- oder -Emulsionspolymerisat, PTFE-Sekundärmaterial, wie Polymerisations-Fehlchargen oder Rückständen der mechanischen Bearbeitung von PTFE-Halbzeugen, oder monomerem Tetrafluorethylen mit energiereichen Strahlen, vorzugsweise in Gegenwart von Luft, Sauerstoff oder bestimmten Zusatzstoffen, wie Sulfiten, Carbonaten, Nitriten, Nitraten, Halogeniden, Ammoniumsalzen, Aminen oder Alkanolen, und gegebenenfalls anschließender Vermahlung hergestellt ist.
4. Membran nach Punkt 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das verwendete PTFE-Pulver einen Partikeldurchmesser von weniger als 500  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise von 30 bis 250  $\mu\text{m}$ , besitzt.

5. Membran nach Punkt 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Porosität durch Mischen des modifizierten PTFE-Pulvers mit einer pulverförmigen porenbildenden Substanz, wie NaCl, CaCO<sub>3</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaHSO<sub>3</sub>, Stärke, Zellulose oder Saccharose, mit einem Partikeldurchmesser von 1 bis 100  $\mu$ m im Mischungsverhältnis von 1 : 10 bis 5 : 1, anschließender Verarbeitung, gegebenenfalls zusammen mit weiteren Materialien, zu einer Folie und Eliminierung der porenbildenden Substanz während oder nach Stabilisierung der Folie erzielt worden ist.
6. Membran nach Punkt 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die elektrochemisch wirksame Porosität im Bereich von 10 bis 80 % bei einer korrespondierenden Dicke von 0,2 bis 3,5 mm liegt.
7. Membran nach Punkt 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß zur weiteren Verbesserung der Hydrophilie gegen den Elektrolyten resistente hydrophile Substanzen, wie TiO<sub>2</sub>, Kaliumtitanat, ZrO<sub>2</sub>, und SiO<sub>2</sub>, eingearbeitet sind.
8. Membran nach Punkt 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das zu ihrer Herstellung verwendete Gemisch aus dem modifizierten PTFE-Pulver, der porenbildenden und gegebenenfalls der hydrophilen Substanz vor der Verarbeitung zum Film mit einem Tensid homogenisiert worden ist.
9. Membran nach Punkt 8, dadurch gekennzeichnet, daß das verwendete Tensid ein Fluortensid, vorzugsweise ein nichtionogenes, z. B. des Typs
$$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{CF}=\text{CF}-\text{CF}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m\text{OCH}_3,$$
ist.
10. Membran nach Punkt 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie durch einen Sinterprozeß im Temperaturbereich 250 bis 400 °C hergestellt ist.

11. Membran nach Punkt 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß zur Verbesserung ihrer mechanischen Stabilität und Flexibilität ein gegenüber den Einsatzbedingungen resistentes fibrilläres Material oder ein entsprechend resistentes poröses Flächengebilde, vorzugsweise in Form von Fluorpolymerfasern, wie PTFE- und Polyvinylidenfluoridfasern, Kohlenstofffasern, Vliesen oder Geweben dieser Faserstoffe, Metalldrahtgeweben oder ungesintertem und unverpreßtem PTFE-Suspensions- oder -Emulsionspolymerisat, als Matrix eingearbeitet ist.
12. Membran nach Punkt 11, dadurch gekennzeichnet, daß ein elektrisch leitfähiges Material, wie z. B. ein Metalldrahtgewebe, derart eingearbeitet ist, daß es gleichzeitig als Katode für die Elektrolyse benutzt werden kann.
13. Membran nach Punkt 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß diese Membran als Diaphragma in Elektrolysezellen, vorzugsweise in Chloralkali-Elektrolysezellen, herkömmlicher Bauart eingesetzt wird.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

**BLACK BORDERS**

**IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

**FADED TEXT OR DRAWING**

**BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

**SKEWED/SLANTED IMAGES**

**COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

**GRAY SCALE DOCUMENTS**

**LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

**REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

**OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**